

REC'D 11 NOV 2004  
WIPO PCT

10 / 537136

PCT/JP 2004/014415

24.09.2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

31 MAY 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日      2 0 0 3 年    9 月 2 6 日  
Date of Application:

出 願 番 号      特 願 2 0 0 3 - 3 3 5 2 6 9  
Application Number:  
[ST. 10/C] :      [ J P 2 0 0 3 - 3 3 5 2 6 9 ]

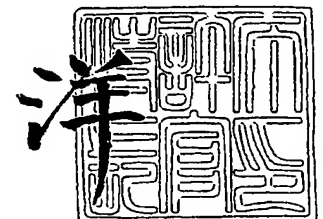
出 願 人      松下電器産業株式会社  
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 0 月 2 8 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 2711050025  
【提出日】 平成15年 9月26日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 H01J 17/16  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内  
    【氏名】 宮前 雄一郎  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内  
    【氏名】 青木 正樹  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内  
    【氏名】 杉本 和彦  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内  
    【氏名】 堀河 敬司  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内  
    【氏名】 日比野 純一  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内  
    【氏名】 田中 好紀  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内  
    【氏名】 瀬戸口 広志  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000005821  
    【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100097445  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 岩橋 文雄  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100103355  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 坂口 智康  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100109667  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 内藤 浩樹  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 011305  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 9809938

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

放電セルが複数配列されるとともに、各放電セルに対応する色の蛍光体層が配設され、前記蛍光体層が紫外線により励起されて発光するプラズマディスプレイパネルを備えたプラズマディスプレイ装置であって、前記蛍光体層は  $Zn_2SiO_4:Mn$  を有する緑色蛍光体層を有し、前記  $Zn_2SiO_4:Mn$  よりなる緑色蛍光体は、その表面近傍の亜鉛 (Zn) と珪素 (Si) の元素比が化学量論比で 2/1 であることを特徴とするプラズマディスプレイ装置。

**【請求項 2】**

放電セルが複数配列されるとともに、各放電セルに対応する色の蛍光体層が配設され、前記蛍光体層が紫外線により励起されて発光するプラズマディスプレイパネルを備えたプラズマディスプレイ装置であって、前記蛍光体層は  $Zn_2SiO_4:Mn$  を有する緑色蛍光体層を有し、前記  $Zn_2SiO_4:Mn$  よりなる緑色蛍光体は、その表面近傍の亜鉛 (Zn) と珪素 (Si) の元素比が化学量論比で + または 0 に帯電していることを特徴とするプラズマディスプレイ装置。

**【請求項 3】**

緑色蛍光体を構成する元素 [Zn、Si、Mn] を含む金属塩や硝酸塩あるいは有機金属塩を Zn に対する Si の比が 2/1 となるように配合し、前記塩と水とを混合して、混合液を作成する工程と、前記混合液を乾燥した後、空气中 600℃～900℃で焼成する仮焼工程と、前記仮焼物を  $N_2$ 、 $N_2-O_2$ 、 $Ar-O_2$  を圧力媒体として 0.105MPa 以上 150MPa 以下の圧力中 1000℃～1350℃で焼成する工程とを有することを特徴とするプラズマディスプレイ装置用蛍光体の製造方法。

**【請求項 4】**

緑色蛍光体を構成する元素 [Zn、Si、Mn] を含むこれらの酸化物や炭酸化物原料を混合する蛍光体原料混合工程と、前記混合原料を空气中 600℃～900℃で焼成する仮焼工程と、前記仮焼物を  $N_2$ 、 $N_2-O_2$ 、 $Ar-O_2$  を圧力媒体として 0.105MPa 以上 150MPa 以下の圧力中 1000℃～1350℃で焼成する工程とを有することを特徴とするプラズマディスプレイ装置用蛍光体の製造方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 プラズマディスプレイ装置

【技術分野】

【0001】

本発明は紫外線により励起されて発光する蛍光体層を有するプラズマディスプレイ装置に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、コンピュータやテレビなどの画像表示に用いられているカラー表示デバイスにおいて、プラズマディスプレイパネル（以下、「PDP」という。）表示装置は、大型で薄型軽量を実現することのできるカラー表示デバイスとして注目されている。

【0003】

プラズマディスプレイ装置は、いわゆる3原色（赤、緑、青）を加法混色することにより、フルカラー表示を行っている。このフルカラー表示を行うために、プラズマディスプレイ装置には3原色である赤（R）、緑（G）、青（B）の各色を発光する蛍光体層が備えられ、この蛍光体層を構成する蛍光体粒子はPDPの放電セル内で発生する紫外線により励起され、各色の可視光を生成している。

【0004】

上記各色の蛍光体に用いられる化合物としては、例えば、赤色を発光する（Y G d）B O<sub>3</sub>:E u<sup>3+</sup>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:E u<sup>3+</sup>、緑色を発光するZ n<sub>2</sub>S i O<sub>4</sub>:M n<sup>2+</sup>、青色を発光するB a M g A l<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:E u<sup>2+</sup>が知られている。これらの各蛍光体は、所定の原材料を混ぜ合わせた後、1000℃以上の高温で焼成することにより固相反応されて作製される（例えば、非特許文献1参照）。

【0005】

この焼成により得られた蛍光体粒子は、軽く粉断（粒子同士が凝集している状態をほぐす程度で結晶を破断しない程度に粉碎）後、ふるいわけ（赤、緑の平均粒径：2 μm～5 μm、青の平均粒径：3 μm～10 μm）を行ってから使用している。蛍光体粒子を軽く粉砕、ふるいわけ（分級）する理由は、一般にPDPに蛍光体層を形成する場合において各色蛍光体粒子をペーストにしてスクリーン印刷する手法やペーストをノズルから吐出させて塗布するインキジェット法が用いられており、軽く粉砕後分級しないと蛍光体中に大きい凝集物が含まれるため、これらの蛍光体を用いてペーストを塗布した際に塗布むらやノズルの目づまりが発生するためである。したがって、軽く粉砕後分級した蛍光体は、粒子径が小さく、均一である（粒度分布がそろっている）ためよりきれいな塗布面が得られる。

【0006】

しかしながらZ n<sub>2</sub>S i O<sub>4</sub>:M nからなる緑色蛍光体の場合は、蛍光体の製造上Z n Oに対するS i O<sub>2</sub>の割合が、化学量論比（2 Z n O/S i O<sub>2</sub>）よりもS i O<sub>2</sub>が多く、1.5 Z n O/S i O<sub>2</sub>の配合比でZ n OとS i O<sub>2</sub>を配合し、空气中（一気圧）1200℃～1300℃で焼成して作成している（例えば、非特許文献2参照）。そのためZ n<sub>2</sub>S i O<sub>4</sub>:M n結晶の表面はS i O<sub>2</sub>で覆われており、蛍光体表面は負に帯電している。

【0007】

一般にPDPにおいて、緑色蛍光体が負に大きく帯電していると、放電特性が悪化することが知られている（例えば、特許文献1、2参照）。また負に帯電した緑色のインキを細いノズルから連続的に塗布するインキジェット塗布法で塗布する場合、やはり、ノズルの目づまりや塗布むらが発生することが知られている。特に目づまりや塗布むらの原因はインキ中にあるエチルセルローズが、負に帯電したZ n<sub>2</sub>S i O<sub>4</sub>:M nの表面に吸着しにくくなっているからと思われる。また、蛍光体が負に帯電しているため、放電中に発生するN eの+イオンやC H系の+イオン、あるいはHの+イオンが負に帯電している緑蛍光体にイオン衝突を起こし、蛍光体の輝度を劣化させるという課題もある。

【0008】

一方、Z n<sub>2</sub>S i O<sub>4</sub>:M nの表面の負帯電を正帯電にするため、正帯電の酸化物をある

程度の厚み(0.1~0.5wt%)で積層コートする方法や、正帯電の緑色蛍光体を混合して見かけ上正帯電とする方法が考案されているが、0.1wt%以上積層コートすると輝度低下が起り、帯電状態の異なる2種類の蛍光体を塗布する時は目づまりや塗布むらが生じやすいという課題があった。また、 $Zn_2SiO_4:Mn$ を作成する時あらかじめ $ZnO$ と $SiO_2$ の比を2対1以上( $Zn/Si$ の元素比で2/1以上)で配合して、蛍光体を1気圧の空気中あるいは窒素中で1200℃~1300℃で焼成しても、 $ZnO$ の蒸気圧が $SiO_2$ の蒸気圧より高いため、 $ZnO$ が焼成中に先に飛散(昇華)し、結晶学的(X線回折的)には $Zn_2SiO_4:Mn$ が生成するが、結晶の表面近傍はどうしても $SiO_2$ がリッチになり負に帯電してしまうと言う課題がある。

【非特許文献1】 蛍光体ハンドブック P219、225 オーム社

【非特許文献2】 蛍光体ハンドブック pp219~220 オーム社 1991年

【特許文献1】 特開平11-86735号公報

【特許文献2】 特開2001-236893号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明はこのような課題に鑑みなされたもので、蛍光体層の劣化防止を図り、パネルの輝度および寿命、信頼性の向上を実現することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

この課題を解決するために本発明のプラズマディスプレイ装置は、放電セルが複数配列されるとともに、各放電セルに対応する色の蛍光体層が配設され、前記蛍光体層が紫外線により励起されて発光するプラズマディスプレイパネルを備えたプラズマディスプレイ装置であって、前記蛍光体層は $Zn_2SiO_4:Mn$ を有する緑色蛍光体層を有し、前記 $Zn_2SiO_4:Mn$ よりなる緑色蛍光体は、その表面近傍の亜鉛( $Zn$ )と珪素( $Si$ )の元素比が化学量論比で2/1であることを特徴とする。

【0011】

また、放電セルが複数配列されるとともに、各放電セルに対応する色の蛍光体層が配設され、前記蛍光体層が紫外線により励起されて発光するプラズマディスプレイパネルを備えたプラズマディスプレイ装置であって、前記蛍光体層は $Zn_2SiO_4:Mn$ を有する緑色蛍光体層を有し、前記 $Zn_2SiO_4:Mn$ よりなる緑色蛍光体は、その表面近傍の亜鉛( $Zn$ )と珪素( $Si$ )の元素比が化学量論比で+または0に帯電していることを特徴とする。

【0012】

さらに、本発明のプラズマディスプレイ装置用蛍光体の製造方法は、緑色蛍光体を構成する元素[ $Zn$ 、 $Si$ 、 $Mn$ ]を含む金属塩や硝酸塩あるいは有機金属塩を $Zn$ に対する $Si$ の比が2/1となるように配合し、前記塩と水とを混合して、混合液を作成する工程と、前記混合液を乾燥した後、空气中600℃~900℃で焼成する仮焼工程と、前記仮焼物を $N_2$ 、 $N_2-O_2$ 、 $Ar-O_2$ を圧力媒体として0.105MPa以上150MPa以下の圧力中1000℃~1350℃で焼成する工程とを有することを特徴とする。

【0013】

また、緑色蛍光体を構成する元素[ $Zn$ 、 $Si$ 、 $Mn$ ]を含むこれらの酸化物や炭酸化物原料を混合する蛍光体原料混合工程と、前記混合原料を空气中600℃~900℃で焼成する仮焼工程と、前記仮焼物を $N_2$ 、 $N_2-O_2$ 、 $Ar-O_2$ を圧力媒体として0.105MPa以上150MPa以下の圧力中1000℃~1350℃で焼成する工程とを有することを特徴とする。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、緑色蛍光体結晶の帯電状態を0または+にした蛍光体粒子で緑色蛍光体層を構成することによって、当該蛍光体層の塗布状態に均一化及び劣化防止を図り、あ

わけてパネルの輝度および寿命、信頼性の向上を実現することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

本発明は、 $Zn_2SiO_4:Mn$ よりなる緑色蛍光体の表面近傍の亜鉛 ( $Zn$ ) と珪素 ( $Si$ ) の元素比を化学量論比で  $2/1$  とする、または  $Zn_2SiO_4:Mn$  よりなる緑色蛍光体の表面近傍の亜鉛 ( $Zn$ ) と珪素 ( $Si$ ) の元素比を化学量論比で  $+0$  に帯電させるもので、 $Zn_2SiO_4:Mn$  を作成する時、配合する  $ZnO$ 、 $SiO_2$  及び付活剤  $MnO_2$  と共に混合後、これを  $600^\circ C \sim 900^\circ C$  で空气中で仮焼し、次にこれを  $1$  気圧以上 ( $0.105 MPa$  以上) の  $N_2$ 、 $N_2-O_2$ 、 $Ar-O_2$  雰囲気中で  $1000^\circ C \sim 1350^\circ C$  で焼成して  $Zn_2SiO_4:Mn$  を作成する。

【0016】

PDP に用いられている  $Zn_2SiO_4:Mn$  緑色蛍光体は、主に固相反応法で作成されているが、輝度向上のために  $SiO_2$  を  $ZnO$  よりも化学量論比より多い組成で作成している。そのために  $Zn_2SiO_4:Mn$  結晶の表面が  $SiO_2$  で覆われている状態になっている。また、表面が  $SiO_2$  で覆われないように化学量論比で作成しても、 $1000^\circ C$  以上で焼成すると  $ZnO$  の蒸気圧が  $SiO_2$  の蒸気圧よりかなり高くなるので、表面近傍の  $ZnO$  が早く飛散 (昇華) し、蛍光体の表面が結果的に  $SiO_2$  が多くなる。 $ZnO$  が飛散 (昇華) しないように、 $1000^\circ C$  以下で焼成すると、 $Zn/Si$  の比が  $2/1$  の  $Zn_2SiO_4:Mn$  は合成されるが、結晶化度が低いため高輝度の蛍光体が得られない。

【0017】

従って、上記の課題を解決するためには、 $1000^\circ C$  以上の高温で焼成しても、 $Zn_2SiO_4:Mn$  の原料である  $ZnO$  が飛散 (昇華) することなく結晶性が良好で一帯電にならないようにするものを作成すれば良い。

【0018】

そこで、本願は配合する  $ZnO$  と  $SiO_2$  の元素比を化学量論比 ( $2.0/1$ ) に設定し、 $ZnO$  の飛散 (昇華) を防止するために  $0.105 MPa$  以上 ( $1$  気圧以上)  $150 MPa$  以下 (より好ましくは  $1 MPa \sim 100 MPa$ ) の  $N_2$  (窒素)、 $N_2-O_2$  (窒素-酸素)、 $Ar-O_2$  (アルゴン-酸素) 中で焼成することで、 $ZnO$  の飛散 (昇華) を防ぎ、上記課題を解決する。

【0019】

以下、本発明の蛍光体の製造方法について説明する。

【0020】

ここで、蛍光体本体の製造方法としては、従来の酸化物や炭酸化物原料およびフラックスを用いた固相焼結法で仮焼粉体を作成する方法や、有機金属塩や硝酸塩を用いこれらを水溶液中で加水分解したり、アルカリ等を加えて沈殿させる共沈法を用いて蛍光体の前駆体を作成し、次にこれを熱処理して仮焼粉体を作成する液相法、あるいは蛍光体原料が入った水溶液を加熱された炉中に噴霧して作成する液体噴霧法等で蛍光体の前駆体を製造する方法が考えられるが、いずれの方法で作成した蛍光体の前駆体や仮焼粉体を用いても、一気圧以上  $1500$  気圧以下 ( $0.105 MPa \sim 152 MPa$ ) の  $N_2$ 、 $N_2-O_2$ 、 $Ar-O_2$  混合ガス中で焼成して得られた  $[(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4]$  蛍光体は、放電特性の改良及びイザルの目づまりの改善に効果があることが判明した。

【0021】

(固相反応により  $Zn_2SiO_4:Mn$  を作成する方法)

ここで緑色蛍光体作成方法の一例として、一般的な緑色蛍光体の固相反応法による製法について述べる。原料として、 $ZnO$ 、 $SiO_2$ 、 $MnCO_3$ 、等の炭酸化物や酸化物を先ず、蛍光体母材の組成  $[(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4]$  のモル比に配合し、次にこれを混合後、 $600^\circ C \sim 900^\circ C$  で  $2$  時間仮焼成した後、軽く粉碎及びふるい分けを行い、次にこれを圧力が一気圧以上  $1500$  気圧以下 ( $0.105 MPa \sim 152 MPa$ ) の  $N_2$  中、 $N_2-O_2$  中、 $Ar-O_2$  中等で  $1000^\circ C \sim 1350^\circ C$  で本焼成して緑色蛍光体とする。

【0022】

また水溶液から蛍光体を作成する場合（液相法）は、蛍光体を構成する元素（Zn、Si、Mn）を含有する有機金属塩（例えばアルコキシド、やアセチルアセトン）あるいは硝酸塩をあらかじめ $Zn_2SiO_4:Mn$ における化学両論比である $Zn/Si$ が2.0/1になる組成で水に溶解後、加水分解して共沈物（水和物）を作成し、その後これを、空气中 $600^{\circ}C \sim 900^{\circ}C$ で仮焼成した後、圧力が1気圧以上（0.101MPa以上）1500気圧以下（153MPa以下）、より好ましくは0.105MPa $\sim$ 150MPaの $N_2$ 、 $N_2-O_2$ 、 $Ar-O_2$ 中で $1000^{\circ}C \sim 1350^{\circ}C$ で2 $\sim$ 10時間本焼成した後、これを分級して緑色蛍光体とする。

#### 【0023】

このように従来の $Zn_2SiO_4:Mn$ の製法より圧力が0.105MPa以上の $N_2$ 、 $N_2-O_2$ 、 $Ar-O_2$ 中で $1000^{\circ}C \sim 1350^{\circ}C$ で焼成した緑色蛍光体は、一気圧以上の高圧中で焼成するため、 $ZnO$ の表面からの飛散（昇華）がなく、従って、表面から内部に至るまでZnが均一な $Zn_2SiO_4:Mn$ が得られる。このことにより、 $Zn_2SiO_4:Mn$ 粒子の帯電が改善された緑色蛍光体を得られる。

#### 【0024】

圧力が1気圧以上1500気圧以下、より好ましくは0.105MPa $\sim$ 150MPaにしたのは、0.105MPa以下では、 $ZnO$ の飛散（昇華）を抑えることができないためであり、150MPa以下にしたのは製造コストがかかり過ぎるからである。

#### 【0025】

ここで、プラズマディスプレイ装置における緑色蛍光体層に使用する具体的な蛍光体粒子としては、 $[(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4]$ を母体とし、上記緑色蛍光体におけるxの値は、 $0.01 \leq x \leq 0.2$ であることが、輝度、および輝度劣化に優れているため好ましい。

#### 【0026】

青色蛍光体層に使用する具体的な蛍光体粒子としては、 $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ 、もしくは $Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ で表される化合物を用いることができる。ここで、前記化合物におけるxの値は、 $0.03 \leq x \leq 0.20$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.5$ であれば輝度が高く好ましい。

#### 【0027】

赤色蛍光体層に使用する具体的な蛍光体粒子としては、 $Y_{2x}O_3:Eu_x$ 、もしくは $(Y, Gd)_{1-x}BO_3:Eu_x$ で表される化合物を用いることができる。赤色蛍光体の化合物におけるxの値は、 $0.05 \leq x \leq 0.20$ であれば、輝度及び輝度劣化に優れており、好ましい。

#### 【0028】

以下、本発明に係るプラズマディスプレイ装置の実施の形態について図面を参照しながら説明する。

#### 【0029】

図1は本発明の実施の形態におけるPDPの前面ガラス基板を取り除いた概略平面図であり、図2はPDPの画像表示領域の構造を断面で示す斜視図である。なお、図1においては表示電極群、表示スキャン電極群、アドレス電極群の本数などについては分かりやすくするため一部省略して図示している。

#### 【0030】

図1に示すように、PDP100は、前面ガラス基板101（図示せず）と、背面ガラス基板102と、N本の表示電極103と、N本の表示スキャン電極104（N本目を示す場合はその数字を付す）と、M本のアドレス電極107群（M本目を示す場合はその数字を付す）と、斜線で示す気密シール層121とからなり、表示電極103、表示スキャン電極104、アドレス電極107による3電極構造の電極マトリックスを有しており、表示電極103および表示スキャン電極104とアドレス電極107との交点に表示セルが形成され、画像表示領域123が形成されている。

#### 【0031】

このPDP100は、図2に示すように、前面ガラス基板101の一つの主面上に表示電極103、表示スキャン電極104、誘電体ガラス層105、MgO保護層106が配された前面パネルと、背面ガラス基板102の一つの主面上にアドレス電極107、誘電体ガラス層108、隔壁109および蛍光体層110R、110G、110Bが配設された背面パネルとが張り合わされ、前面パネルと背面パネルとの間に形成される放電空間122内に放電ガスが封入された構成となっており、図3に示すPDP駆動装置150に接続されてプラズマディスプレイ装置を構成している。

#### 【0032】

図3に示すように、プラズマディスプレイ装置は、PDP100に表示ドライバ回路153、表示スキャンドライバ回路154、アドレスドライバ回路155を有しており、コントローラ152の制御に従い点灯させようとするセルに対応する表示スキャン電極104とアドレス電極107に放電電圧を印加することによりその間でアドレス放電を行い、その後表示電極103、表示スキャン電極104間にパルス電圧を印加して維持放電を行う。この維持放電により、当該セルにおいて紫外線が発生し、この紫外線により励起された蛍光体層が発光することでセルが点灯し、各色セルの点灯、非点灯の組み合わせによって画像が表示される。

#### 【0033】

次に、上述したPDP100について、その製造方法を図4および図5を参照しながら説明する。図4はPDPの画像表示領域の構造を示す断面図である。図4において、前面パネルは、前面ガラス基板101上に、まず、各N本の表示電極103および表示スキャン電極104（図2においては各2本のみ表示している。）を交互かつ平行にストライプ状に形成した後、その上を誘電体ガラス層105で被覆し、さらに誘電体ガラス層105の表面にMgO保護層106を形成することによって作製される。

#### 【0034】

表示電極103および表示スキャン電極104は、ITOからなる透明電極と銀からなるバス電極とから構成される電極であり、バス電極用の銀ペーストはスクリーン印刷により塗布した後、焼成することによって形成される。

#### 【0035】

誘電体ガラス層105は、鉛系のガラス材料を含むペーストをスクリーン印刷で塗布した後、所定温度、所定時間（たとえば560℃で20分）焼成することによって、所定の層の厚み（約20μm）となるように形成する。上記鉛系のガラス材料を含むペーストとしては、たとえば、PbO（70wt%）、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（15wt%）、SiO<sub>2</sub>（10wt%）およびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（5wt%）と有機バインダ（α-ターピネオールに10%のエチルセルロースを溶解したもの）との混合物が使用される。ここで、有機バインダとは樹脂を有機溶媒に溶解したものであり、エチルセルロース以外に樹脂としてアクリル樹脂、有機溶媒としてブチルカービトールなども使用することができる。さらに、こうした有機バインダに分散剤（たとえば、グリセルトリオレエート）を混入させてもよい。

#### 【0036】

MgO保護層106は、酸化マグネシウム（MgO）から成るものであり、例えばスパッタリング法やCVD法（化学蒸着法）によって層が所定の厚み（約0.5μm）となるように形成される。

#### 【0037】

背面パネルは、まず背面ガラス基板102上に、電極用の銀ペーストをスクリーン印刷し、その後、焼成することによってM本のアドレス電極107が列設された状態に形成される。その上に鉛系のガラス材料を含むペーストがスクリーン印刷法で塗布されて誘電体ガラス層108が形成され、同じく鉛系のガラス材料を含むペーストをスクリーン印刷法により所定のピッチで繰り返し塗布した後焼成することによって隔壁109が形成される。この隔壁109により、放電空間122はライン方向に一つのセル（単位発光領域）毎に区画される。

#### 【0038】



図4は、PDP100の一部断面図である。同図に示すように、隔壁109の間隙寸法Wが一定値32インチ～50インチのHD-TVに合わせて $130\mu\text{m}$ ～ $240\mu\text{m}$ 程度に規定される。

#### 【0039】

そして、隔壁109と隔壁109の間の溝には、赤色(R)、青色(B)、Zn/Siの元素比を2.1/1～2.0/1とし、一気圧以上(0.101MPa以上)の $\text{N}_2$ 、 $\text{N}_2-\text{O}_2$ 、Ar- $\text{O}_2$ 中で焼成した緑色(G)の各蛍光体粒子と有機バインダとからなるペースト状の蛍光体インキを塗布し、これを400～590℃の温度で焼成して有機バインダを焼失させることによって、各蛍光体粒子が結着してなる蛍光体層110R、110G、110Bが形成される。この蛍光体層110R、110G、110Bのアドレス電極107上における積層方向の厚みLは、各色蛍光体粒子の平均粒径のおよそ8～25倍程度に形成することが望ましい。すなわち、蛍光体層に一定の紫外線を照射したときの輝度(発光効率)を確保するために、蛍光体層は、放電空間において発生した紫外線を透過させることなく吸収するために蛍光体粒子が最低でも8層、好ましくは20層程度積層された厚みを保持することが望ましく、それ以上の厚みとなれば蛍光体層の発光効率はほとんどサチュレートしてしまうとともに、20層程度積層された厚みを超えると放電空間122の大きさを十分に確保できなくなるからである。また、水熱合成法等により得られた蛍光体粒子のように、その粒径が十分小さく、かつ球状であれば、球状でない粒子を使用する場合と比べ積層段数が同じ場合であっても蛍光体層充填度が高まるとともに蛍光体粒子の総表面積が増加するため、蛍光体層における実際の発光に寄与する蛍光体粒子表面積が増加しさらに発光効率が高まる。この蛍光体層110R、110G、110Bの合成方法については後述する。

#### 【0040】

このようにして作製された前面パネルと背面パネルは、前面パネルの各電極と背面パネルのアドレス電極とが直交するように重ね合わせられるとともに、パネル周縁に封着用ガラスを介挿させ、これを例えば450℃程度で10～20分間焼成して気密シール層121(図1)を形成させることにより封着される。そして、一旦放電空間122内を高真空(例えば、 $1.1 \times 10^{-4}\text{Pa}$ )に排気した後、放電ガス(例えば、He-Xe系、Ne-Xe系の不活性ガス)を所定の圧力で封入することによってPDP100が作製される。

#### 【0041】

図5は、蛍光体層110R、G、Bを形成する際に用いるインキ塗布装置200の概略構成図である。この図5に示すように、インキ塗布装置200は、サーバ210、加圧ポンプ220、ヘッダ230などを備え、蛍光体インキを蓄えるサーバ210から供給される蛍光体インキは、加圧ポンプ220によりヘッダ230に加圧されて供給される。ヘッダ230にはインキ室230aおよびノズル240が設けられており、加圧されてインキ室230aに供給された蛍光板インキは、ノズル240から連続的に吐出されるようになっている。このノズル240の口径Dは、ノズルの目づまり防止のため $30\mu\text{m}$ 以上、かつ塗布の際の隔壁からのみ出し防止のため隔壁109間の間隔W(約 $130\mu\text{m}$ ～ $200\mu\text{m}$ )以下にすることが望ましく、通常 $30\mu\text{m}$ ～ $130\mu\text{m}$ に設定される。

#### 【0042】

ヘッダ230は、図示しないヘッダ走査機構によって直線的に駆動されるように構成されており、ヘッダ230を走査させるとともにノズル240から蛍光体インキ250を連続的に吐出することにより、背面ガラス基板102上の隔壁109間の溝に蛍光体インキが均一に塗布される。ここで、使用される蛍光体インキの粘度は25℃において、 $1.5\text{Pa}\cdot\text{s}$ ～ $50\text{Pa}\cdot\text{s}$ の範囲に保たれている。

#### 【0043】

なお、上記サーバ210には図示しない攪拌装置が備えられており、その攪拌により蛍光体インキ中の粒子の沈殿が防止される。またヘッダ230は、インキ室230aやノズル240の部分も含めて一体成形されたものであり、金属材料を機器加工ならびに放電加

工することによって作製されたものである。

【0044】

また、蛍光体層を形成する方法としては、上記方法に限定されるものではなく、例えば、フォトリソ法、スクリーン印刷法、および蛍光体粒子を混合させたフィルムを配設する方法など、種々の方法を利用することができる。

【0045】

蛍光体インキは、各色蛍光体粒子、バインダ、溶媒とが混合され、1500～50000センチポアズ(CP)となるように調合されたものであり、必要に応じて、界面活性剤、シリカ、分散剤(0.1～5wt%)等を添加してもよい。

【0046】

この蛍光体インキに調合される赤色蛍光体としては、 $(Y, Gd)_{1-x}BO_3:Eu_x$ 、または $Y_{2x}O_3:Eu_x$ で表される化合物が用いられる。これらは、その母体材料を構成するY元素の一部がEuに置換された化合物である。ここで、Y元素に対するEu元素の置換量xは、 $0.05 \leq x \leq 0.20$ の範囲となることが好ましい。これ以上の置換量とすると、輝度は高くなるものの輝度劣化が著しくなることから実用上使用できにくくなると考えられる。一方、この置換量以下である場合には、発光中心であるEuの組成比率が低下し、輝度が低下して蛍光体として使用できなくなるためである。

【0047】

緑色蛍光体としては、一気圧以上(0.101MPa以上)の $N_2$ 、 $N_2-O_2$ 、 $Ar-O_2$ 中で焼成した $[(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4]$ で表される化合物が用いられる。 $[(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4]$ は、その母体材料を構成するZn元素の一部がMnに置換された化合物である。ここで、Zn元素に対するMn元素の置換量xは、 $0.01 \leq x \leq 0.20$ の範囲となることが好ましい。

【0048】

青色蛍光体としては、 $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ 、または $Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ で表される化合物が用いられる。 $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ 、 $Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ は、その母体材料を構成するBa元素の一部がEuあるいはSrに置換された化合物である。ここで、Ba元素に対するEu元素の置換量xは、上記と同様の理由により、前者の青色蛍光体は $0.03 \leq x \leq 0.20$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.5$ の範囲となることが好ましい。

【0049】

これらの蛍光体の合成方法については後述する。

【0050】

蛍光体インキに調合されるバインダとしては、エチルセルローズやアクリル樹脂を用い(インキの0.1～10wt%を混合)、溶媒としては、 $\alpha$ -ターピネオール、ブチルカルビトールを用いることができる。なお、バインダとして、PMAやPVAなどの高分子を、溶媒として、ジエチレングリコール、メチルエーテルなどの有機溶媒を用いることもできる。

【0051】

本実施の形態においては、蛍光体粒子には、固相焼成法、水溶液法、噴霧焼成法、水熱合成法により製造されたものが用いられる。

【0052】

1) 青色蛍光体

( $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ について)

まず、混合液作製工程において、原料となる、硝酸バリウム $Ba(NO_3)_2$ 、硝酸マグネシウム $Mg(NO_3)_2$ 、硝酸アルミニウム $Al(NO_3)_3$ 、硝酸ユーロピウム $Eu(NO_3)_3$ をモル比が $1-x:1:10:x$ ( $0.03 \leq x \leq 0.25$ )となるように混合し、これを水性媒体に溶解して混合液を作成する。この水性媒体にはイオン交換水、純水が不純物を含まない点で好ましいが、これらに非水溶媒(メタノール、エタノールなど)が含まれていても使用することができる。

## 【0053】

次に、水和混合液を金あるいは白金などの耐食性、耐熱性を持つものからなる容器に入れて、例えばオートクレーブなどの加圧しながら加熱することができる装置を用い、高压容器中で所定温度（100～300℃）、所定圧力（0.2MPa～10MPa）の下で水熱合成（12～20時間）を行う。

## 【0054】

次に、この粉体を還元雰囲気下（例えば水素を5%、窒素を95%含む雰囲気）で、所定温度、所定時間（例えば、1350℃で2時間）焼成し、次にこれを分級することにより所望の青色蛍光体 $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ を得ることができる。

## 【0055】

水熱合成を行うことにより得られる蛍光体粒子は、形状が球状となり、かつ粒径が従来の固相反応から作製されるものと比べて小さく、平均粒径 $0.05\mu m \sim 2.0\mu m$ 程度に形成される。なお、ここでいう「球状」とは、ほとんどの蛍光粒子の軸径比（短軸径/長軸径）が、例えば、0.9以上1.0以下となるように定義されるものであるが、必ずしも蛍光体粒子のすべてがこの範囲に入る必要はない。

## 【0056】

また前記水和混合物を金あるいは、白金の容器に入れずに、この水和混合物をノズルから高温炉に吹き付けて蛍光体を合成する噴霧法によっても青色蛍光体を作成できる。

## 【0057】

（ $Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ について）

この蛍光体は、上述した $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ と原料が異なるのみで固相反応法で作成する。以下、その使用する原料について説明する。

## 【0058】

原料として、水酸化バリウム $Ba(OH)_2$ 、水酸化ストロンチウム $Sr(OH)_2$ 、水酸化マグネシウム $Mg(OH)_2$ 、水酸化アルミニウム $Al(OH)_3$ 、水酸化ユーロピウム $Eu(OH)_2$ を必要に応じたモル比となるように秤量し、これらをフラックスとしての $AlF_3$ と共に混合し、所定の温度（1300℃～1400℃）で焼成時間（12～20時間）を経ることにより、 $Mg$ 、 $Al$ を4価のイオンで置換した $Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ を得ることができる。本方法で得られる蛍光体粒子の平均粒径は、 $0.1\mu m \sim 3.0\mu m$ 程度のものが得られる。

## 【0059】

次に、これを還元雰囲気下、例えば水素を5%、窒素を95%の雰囲気ですべて所定温度（1000℃から1600℃で2時間）焼成後、空気分級機によって分級して蛍光体粉を作成する。

## 【0060】

なお蛍光体の原料として、酸化物、硝酸塩、水酸化物を主に用いたが、 $Ba$ 、 $Sr$ 、 $Mg$ 、 $Al$ 、 $Eu$ 、等の元素を含む有機金属化合物、例えば金属アルコキシド、やアセチルアセトン等を用いて蛍光体を作成することもできる。

## 【0061】

## 2) 緑色蛍光体

〔 $(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4$ について〕

まず、（固相法で作成する場合）原料である、酸化亜鉛（ $ZnO$ ）、酸化珪素（ $SiO_2$ ）、酸化マンガン $MnO$ を、先ず $Zn$ と $Mn$ のモル比で $1-x:x$ （ $0.01 \leq x \leq 0.20$ ）となるように混合し、次に $Zn$ と $Si$ の原子比を $2.0/1$ になるよう原料を必要に応じてフラックス（ $ZnF_2$ 、 $MnF_2$ ）と共に混合し、この混合物を、600℃～900℃2時間仮焼成する。次にこれを凝集物がほぐれる程度に軽く粉碎し、次にこれを $0.105MPa \sim 150MPa$ の圧力の $N_2$ 、 $N_2-O_2$ 、 $Ar-O_2$ 雰囲気中で1000℃～1350℃で焼成して緑色蛍光体を作成する。

## 【0062】

次に、緑色蛍光体を水溶液法で作成する場合は、まず、混合液作製工程において、原料

である、硝酸亜鉛  $Zn(NO_3)_2$ 、硝酸マンガ  $Mn(NO_3)_2$ 、テトラエトキシシラン  $[Si(O \cdot C_2H_5)_4]$  がモル比で、先ず硝酸亜鉛と硝酸マンガンのモル比を  $1-x$  :  $x$  ( $0.01 \leq x \leq 0.20$ ) となるように混合し、次に  $Zn(NO_3)_2$  と  $[Si(O \cdot C_2H_5)_4]$  の配合において  $Zn$  と  $Si$  の元素比が  $2.0/1$  になるよう原料を混合し、これをイオン交換水に投入して混合液を作成する。

#### 【0063】

次に、水和工程においてこの混合液に塩基性水溶液（たとえばアンモニア水溶液）を滴下することにより、水和物を形成させる。その後、この水和物を  $600^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$  で仮焼成し、次にこの仮焼成物を 1 気圧以上 ( $0.105\text{MPa}$  以上) の  $N_2$ 、 $N_2-O_2$ 、 $Ar-O_2$  中  $1000^\circ\text{C} \sim 1350^\circ\text{C}$  で所定時間（例えば、2～20 時間）焼成を行って緑色の蛍光体とする。

#### 【0064】

##### 3) 赤色蛍光体

( $Y, Gd$ )  $_{1-x}B_2O_3 : Eu_x$  について

混合液作製工程において、原料である、硝酸イットリウム  $Y_2(NO_3)_3$  と水硝酸ガドリウム  $Gd_2(NO_3)_3$  とホウ酸  $H_3BO_3$  と硝酸ユーロピウム  $Eu_2(NO_3)_3$  を混合し、モル比が  $1-x : 2 : x$  ( $0.05 \leq x \leq 0.20$ ) ( $Y$  と  $Gd$  の比は 65 対 35) となるように混合し、次にこれを空气中で  $1200^\circ\text{C} \sim 1350^\circ\text{C}$  で 2 時間熱処理後、分級して赤色蛍光体を得る。

#### 【0065】

( $Y_{2x}O_3 : Eu_x$  について)

混合液作製工程において、原料である、硝酸イットリウム  $Y_2(NO_3)_2$  と硝酸ユーロピウム  $Eu(NO_3)_2$  を混合し、モル比が  $2-x : x$  ( $0.05 \leq x \leq 0.30$ ) となるようにイオン交換水に溶解して混合液を作成する。

#### 【0066】

次に、水和工程において、この水溶液に対して塩基性水溶液（例えば、アンモニア水溶液）を添加し、水和物を形成させる。

#### 【0067】

その後、水熱合成工程において、この水和物とイオン交換水を白金や金などの耐食性、耐熱性を持つものからなる容器に入れ、例えばオートクレーブを用いて高压容器中で温度  $100 \sim 300^\circ\text{C}$ 、圧力  $0.2\text{MPa} \sim 10\text{MPa}$  の条件下で、3～12 時間水熱合成を行う。その後、得られた化合物の乾燥を行い、所望の  $Y_{2x}O_3 : Eu_x$  が得られる。次にこの蛍光体を空气中で  $1300^\circ\text{C} \sim 1400^\circ\text{C}$  で 2 時間アニール後、分級して赤色蛍光体とする。この水熱合成工程により、得られる蛍光体は粒径が  $0.1 \mu\text{m} \sim 2.0 \mu\text{m}$  程度となり、かつその形状が球状となる。この粒径、形状は発光特性優れた蛍光体層を形成するのに適している。

#### 【0068】

なお、上述した PDP 100 の蛍光体層 110R、110B については、従来用いられてきた蛍光体で、蛍光体層 110G については、蛍光体を構成する  $[(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4]$  の表面を正の帯電にした緑色蛍光体粒子を使用した。特に、従来の緑色蛍光体は、本願発明の緑色蛍光体と比べて、負に帯電しているため蛍光体工程中ノズルの目づまりが起りやすく、また緑色を発光させた時の輝度は低下する傾向があったが、本発明にかかる製造方法により製造された緑色蛍光体を使用すれば、緑色セルの蛍光体塗布工程中ノズルの目づまりがなく、またパネルの色ずれやアドレス放電ミスも起こらない。したがって、白表示の時の輝度を上げることができる。

#### 【0069】

##### 〔評価実験 1〕

以下、本発明のプラズマディスプレイ装置の性能を評価するために、上記実施の形態に基づくサンプルを作製し、そのサンプルについて性能評価実験を行い、実験結果を検討する。

## 【0070】

作製した各プラズマディスプレイ装置は、42インチの大きさを持ち（リブピッチ150  $\mu\text{m}$ のHD-TV仕様）誘電体ガラス層の厚みは20  $\mu\text{m}$ 、MgO保護層の厚みは0.5  $\mu\text{m}$ 、表示電極と表示スキャン電極の間の距離は0.08mmとなるように作製した。また、放電空間に封入される放電ガスは、ネオンを主体にキセノンガスを5%混合したガスで所定の放電ガス圧で封入されている。

## 【0071】

サンプル1～9のプラズマディスプレイ装置に用いる緑色蛍光体粒子は、圧力が0.105MPa～150MPaの高い圧力中で作成した $[(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4]$ 蛍光体を用いた。それぞれの合成条件を表1に示す。

## 【0072】

【表1】

試料 番号	緑色蛍光体 $[(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4]$ 固相法				赤色蛍光体 $[(Y,Gd)_{1-x}BO_3:Eu_x]$		青色蛍光体 $(Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x)$	
	Mnの量 x	仮焼温度 (°C)	本焼成中の雰囲気 と焼成温度	本焼成中の圧力 (MPa)	Euの量 x	製造方法	Mnの量 x	製造方法
1	x=0.02	空气中、600°C 2時間	N <sub>2</sub> 中 1200°C 3時間	20	x=0.1	固相反応法	x=0.1	固相反応法
2	x=0.05	空气中、750°C 2時間	N <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> 中 1350°C 3時間	150	x=0.2	"	x=0.2	"
3	x=0.1	空气中、850°C 2時間	N <sub>2</sub> 中 1150°C 3時間	10	x=0.3	"	x=0.05	"
4	x=0.2	空气中、900°C 2時間	Ar-O <sub>2</sub> 中 1000°C 10時間	0.105	x=0.15	"	x=0.1	"
緑色蛍光体 $[(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4]$ 液相法								
					赤色蛍光体 $[(Y_{1-x})_2O_3:Eu_x]$		青色蛍光体 $(Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x)$	
5	x=0.01	空气中、700°C 3時間	N <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> 中 1300°C 3時間	50	x=0.01	水溶液法	x=0.2 y=0.1	水溶液法
6	x=0.03	空气中、800°C 3時間	Ar-O <sub>2</sub> 中 1300°C 10時間	"	x=0.1	"	x=0.3 y=0.3	"
7	x=0.05	"	N <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> 中 1300°C 3時間	"	x=0.15	"	x=0.4 y=0.5	"
8	x=0.1	"	"	"	x=0.2	固相反応法	x=0.5 y=0.3	"
9	x=0.05	"	"	"	"	"	x=0.15 y=0.5	"
10*	"	"	"	1気圧 (0.101MPa)	"	"	"	"

\*試料番号10は比較例

【0073】

サンプル1～4は、固相反応法で作成した  $[(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4]$  緑色蛍光体を

出証特2004-3097489

、赤色蛍光体には  $(Y, Gd)_{1-x}B O_3 : E u_x$  を、青色蛍光体には  $(B a_{1-x}M g A l_{10}O_{17} : E u_x)$  をそれぞれ用いた組み合わせのものであり、蛍光体の合成の方法、発光中心となる  $M n$ 、 $E u$  の置換比率、すなわち  $Z n$  元素に対する  $M n$  の置換比率、及び  $Y$ 、 $B a$  元素に対する  $E u$  の置換比率及び、緑色の場合、本焼成時の圧力を表 1 のように変化させたものである。

#### 【0074】

サンプル 5～9 は、赤色蛍光体に  $(Y_{2x}O_3 : E u_x)$ 、液相法で作成した緑色蛍光体  $[(Z n_{1-x}M n_x)_2S i O_4]$ 、青色蛍光体に  $(B a_{1-x-y}S r_yM g A l_{10}O_{17} : E u_x)$  を用いた組み合わせのものであり、上記と同様、蛍光体合成方法の条件および、緑色の場合、本焼成時の圧力を表 1 のように変化させたものである。

#### 【0075】

また、蛍光体層の形成に使用した蛍光体インキは、表 1 に示す各蛍光体粒子を使用して蛍光体、樹脂、溶剤、分散剤を混合して作成した。

#### 【0076】

そのときの蛍光体インキの粘度 (25℃) について測定した結果は、いずれも粘度が 1500～5000CP の範囲に保たれている。形成された蛍光体層を観察したところ、いずれも隔壁壁面に均一に蛍光体インキが塗布されていた。

#### 【0077】

また、この時塗布に使用されたノズルの口径は  $100\mu m$  であり、蛍光体層に使用される蛍光体粒子については、平均粒径  $0.1\sim 3.0\mu m$ 、最大粒径  $8\mu m$  以下の粒径のものが各サンプルに使用されている。

#### 【0078】

サンプル 10 は、従来例の圧力が 1 気圧 ( $0.101MP a$ ) の状態で作成された表面が負に帯電した緑色蛍光粒子を用いて緑色蛍光体層を形成した比較サンプルである。

#### 【0079】

##### (実験 1)

作製されたサンプル 1～9 および比較サンプル 10 について、先ず作成した緑色蛍光体をグローオフ法を用いて還元鉄紛に対する帯電量を調べた (照明学会誌 第 76 巻第 10 号 平成 4 年 PP16～27)。

#### 【0080】

##### (実験 2)

作成されたサンプル 1～9 及び比較サンプル 10 について、XPS (X 線光電子分光分析装置) を用いて表面近傍 (約  $10nm$ ) の  $Z n$  と  $S i$  の元素比を測定した。

#### 【0081】

##### (実験 3)

パネル製造工程後のパネルの全白時の輝度と、緑色及び青色蛍光体層の輝度を輝度計を用いて測定した。

#### 【0082】

##### (実験 4)

パネルを点灯した時の全面白表示時と緑色および青色表示時の輝度劣化変化率の測定は、プラズマディスプレイ装置に電圧  $185V$ 、周波数  $100kHz$  の放電維持パルスで  $1000$  時間連続して印加し、その前後におけるパネル輝度を測定し、そこから輝度劣化変化率  $(\lt [印加後の輝度 - 印加前の輝度] / 印加前の輝度 \gt * 100)$  を求めた。

#### 【0083】

また、アドレス放電時のアドレスミスについては画像を見てちらつきがあるかないかで判断し、1 箇所でもあればありとしている。

#### 【0084】

##### (実験 5)

緑色蛍光体インキをノズル口径  $100\mu m$  のノズルを用いて  $100$  時間連続塗布した時のノズルの目づまりの有無を調べた。

【0085】

これら実験1～5の緑色の輝度および輝度劣化変化率についての結果及びノズルの目づまりの結果を表2に示す。

【0086】



【表 2】

試料 番号	XPSによる緑色蛍光体の Zn/Si比と 蛍光体の帯電傾向	パネルの緑色の輝度 Cd/cm <sup>2</sup>	185V, 100kHzの 放電維持パルス1000時間印加後の パネルの輝度変化率(%)		アドレッシング時の アドレッシングミスの有無	ノズルの目づまり (200時間での) の有無
			緑色	青色		
1	2.0/1 +	251.0	-1.0	-2.5	なし	なし
2	" +	268.0	-1.3	-2.3	"	"
3	" 0	274.0	-0.9	-2.4	"	"
4	" 0	255.0	-1.1	-2.2	"	"
5	2.0/1 +	242.0	-1.3	-2.2	"	"
6	" +	257.0	-1.4	-2.5	"	"
7	" +	273.9	-1.2	-2.1	"	"
8	" +	270.0	-1.5	-2.2	"	"
9	" +	268.0	-1.6	-2.3	"	"
10*	1.92/1 -	240.0	-28.3	-5.1	あり	あり

\*試料番号10は比較例

【0087】

表2に示すように比較サンプル10において、従来の製造法で作成した負に帯電した緑

色蛍光体である  $[(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4]$  をそのままパネルに使用したサンプルでは、負に帯電しているため加速寿命における緑色、青色の輝度劣化率が高い。特に 185 V、100 kHz、1000 時間後の加速寿命テストで緑色表示の変化率が -28.3% である。これに対して本発明の緑色蛍光体表面の  $Zn/Si$  の比が化学量論比で、0 または正の帯電を有するサンプル 1~9 では、-0.9%~-1.6% と低い値になっている。また青色の輝度の変化が比較例では -5.1% の低下が見られるのに対し、サンプル 1~9 については青色の変化率がすべて -2.1%~-2.5% の値となっており、しかもアドレスミスや蛍光体塗布時のノズルの目づまりもない。

#### 【0088】

これは、負に帯電している緑色蛍光体である  $[(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4]$  を、0 または正の帯電にすることにより、パネル放電空間中に存在するネオンイオン ( $Ne^+$ ) や  $CH_x$  系のイオン ( $CH_x^+$ ) 等の正イオンの衝撃を受けにくくなったために、輝度劣化が少なくなったと考えられる。またアドレスミスがなくなったのは、緑色の帯電が、赤色、青色と同じ正の帯電になり、アドレス放電が均一化したためである。またノズルの目づまりがなくなった理由は、バインダー中のエチルセルロースが正帯電の緑色蛍光体には吸着しやすいため蛍光体インキの分散性が向上したためと考えられる。

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0089】

以上述べてきたように、蛍光体層を構成する緑色蛍光体  $[(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4]$  を 0.105 MPa~150 MPa の  $N_2$ 、 $N_2-O_2$ 、 $Ar-O_2$  中で焼成することで、帯電状態を正 (+) または 0 にすることによって、蛍光体層の塗布状態の均一化及び劣化防止を図り、あわせてパネルの輝度および寿命、信頼性の向上を実現することができ、プラズマディスプレイ装置の性能向上に有用となる。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0090】

【図1】 本発明の一実施の形態によるプラズマディスプレイパネルの前面ガラス基板を除いた平面図

【図2】 同パネルの画像表示領域の構造を部分断面で示す斜視図

【図3】 プラズマディスプレイ装置のブロック図

【図4】 パネルの画像表示領域の構造を示す部分断面図

【図5】 蛍光体層を形成する際に用いるインキ塗布装置の概略構成図

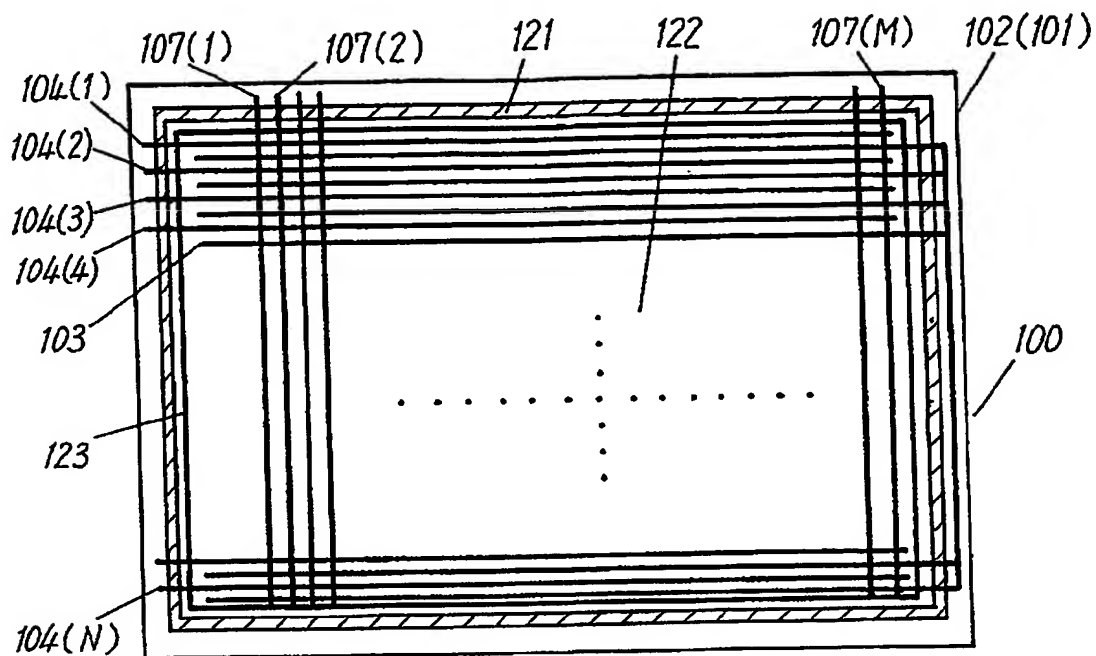
#### 【符号の説明】

#### 【0091】

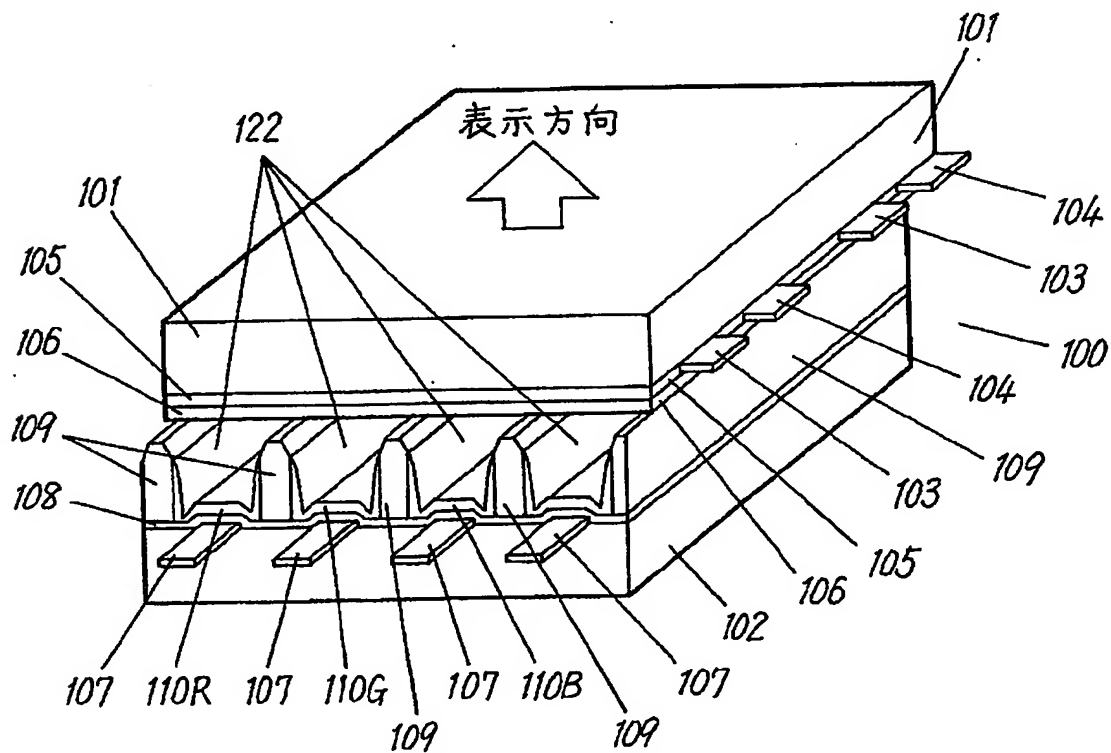
- 100 PDP
- 101 前面ガラス基板
- 103 表示電極
- 104 表示スキャン電極
- 105 誘電体ガラス層
- 106 MgO 保護層
- 107 アドレス電極
- 108 誘電体ガラス層
- 109 隔壁
- 110R 蛍光体層 (赤)
- 110G 蛍光体層 (緑)
- 110B 蛍光体層 (青)
- 122 放電空間

【書類名】 図面

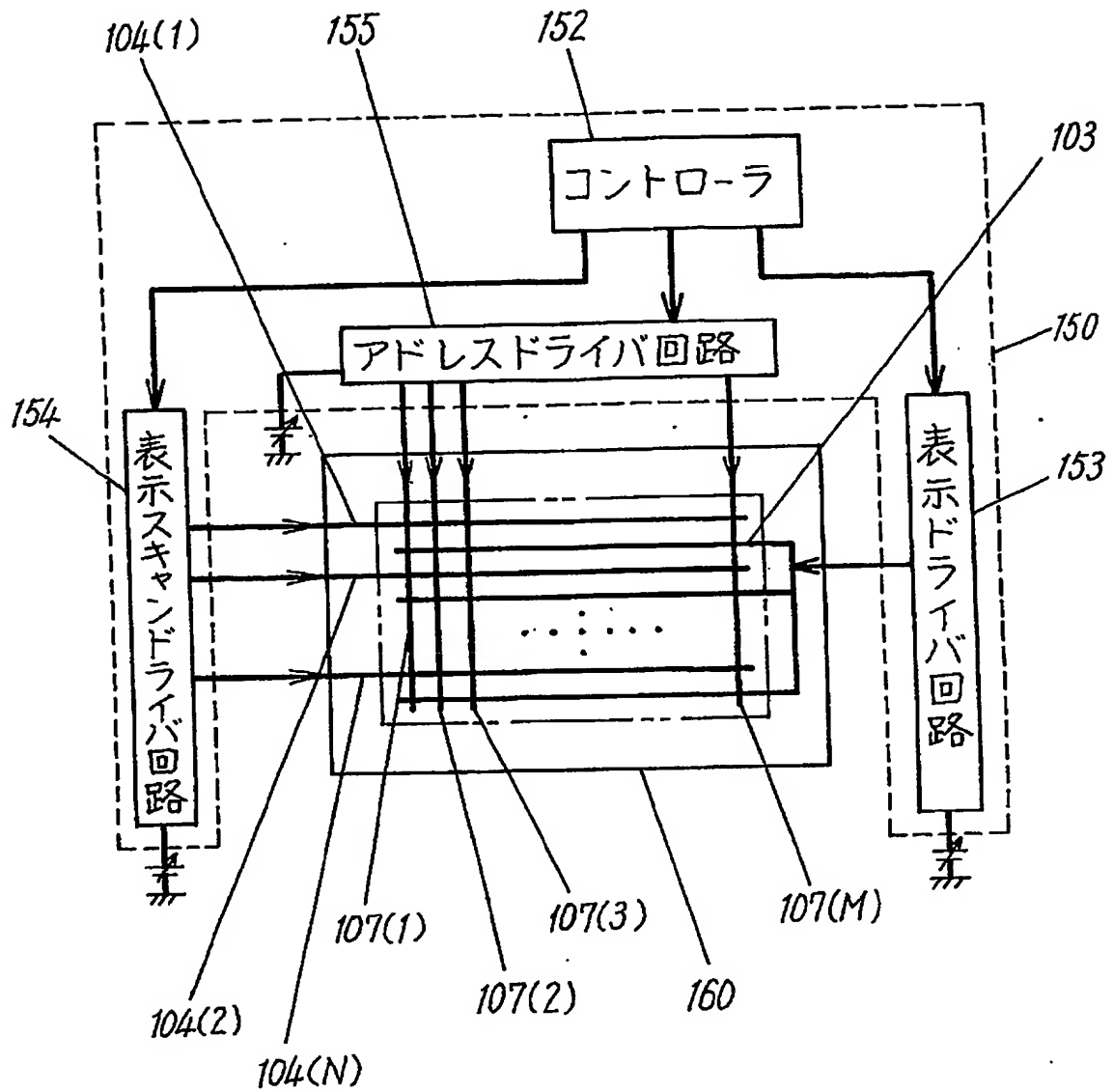
【図 1】



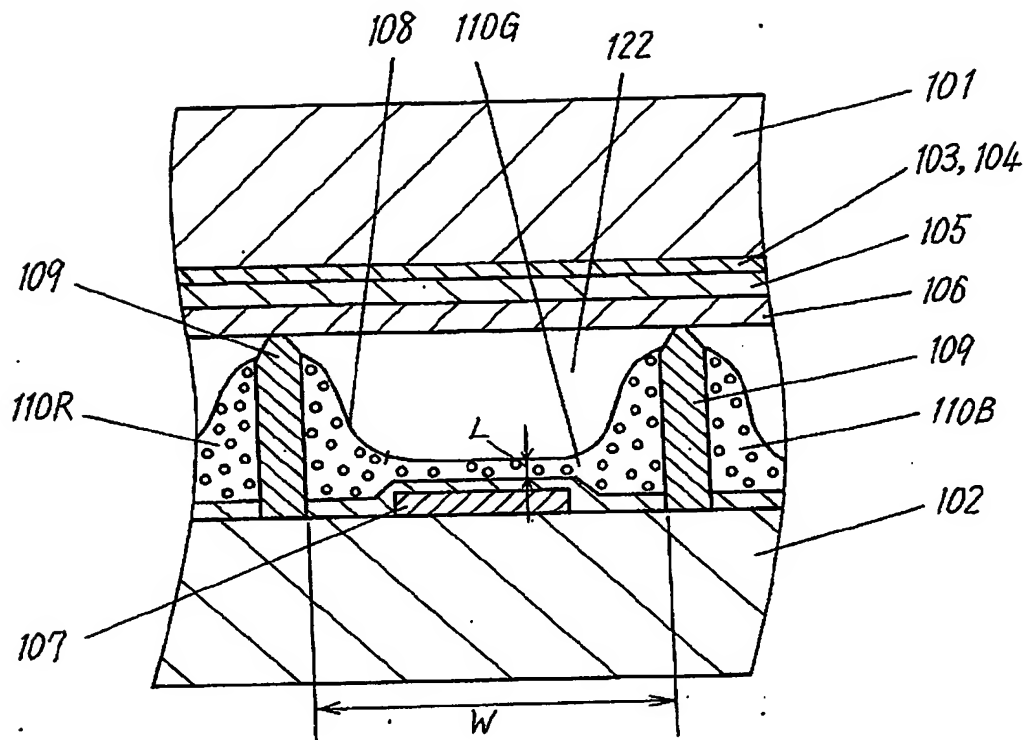
【図 2】



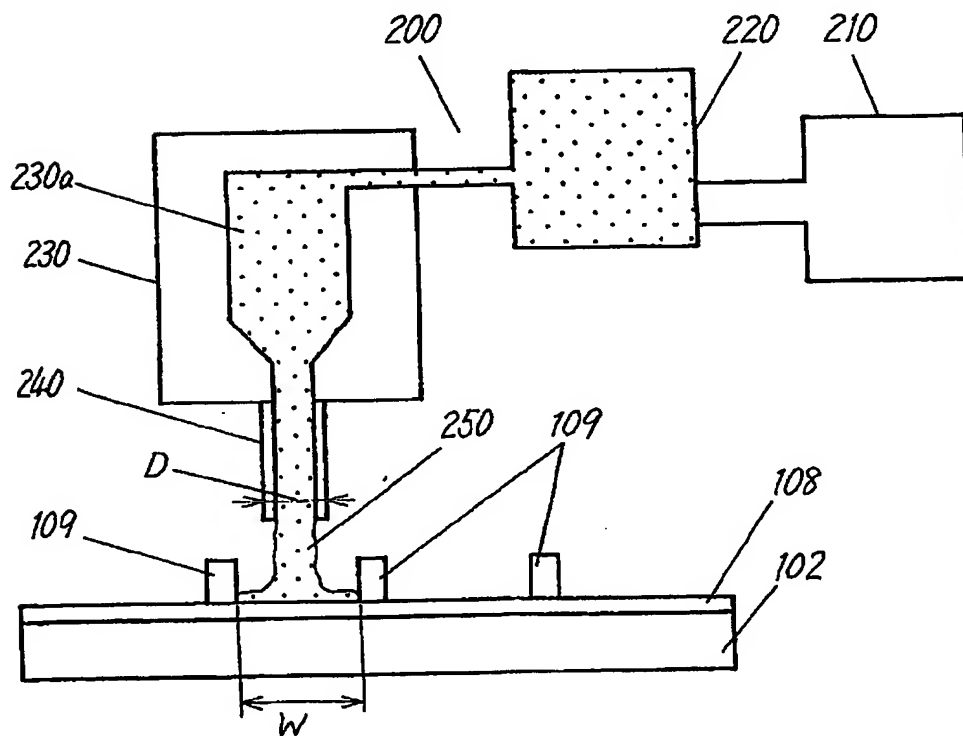
【図 3】



【図 4】



【図 5】



## 【書類名】要約書

## 【要約】

【課題】蛍光体層の劣化防止を図り、パネルの輝度および寿命、信頼性の向上を実現することを目的とする。

【解決手段】放電セルが複数配列されるとともに、各放電セルに対応する色の蛍光体層が配設され、前記蛍光体層が紫外線により励起されて発光するプラズマディスプレイパネルを備えたプラズマディスプレイ装置であって、蛍光体層は  $Zn_2SiO_4:Mn$  を有する緑色蛍光体層 110G を有し、前記  $Zn_2SiO_4:Mn$  よりなる緑色蛍光体は、その表面近傍の亜鉛 (Zn) と珪素 (Si) の元素比を化学量論比で 2/1 とし、化学量論比で + または 0 に帯電させた。蛍光体層 110G を均質に形成でき、パネル製造工程での輝度劣化が少なく放電特性の良好なパネルが得られる。

【選択図】図 2

特願 2 0 0 3 - 3 3 5 2 6 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 8 2 1 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

氏 名

松下電器産業株式会社